

ANSWER 5 © 2001 ACS

Title

Anion exchange membranes

Patent Assignee

Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

Publication Source

Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

Identifier-CODEN

JKXXAF

Patent Information

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 58093729	A2	19830603	JP 1981-192638	19811130

Abstract

Homogeneous anion exchange membranes contain >95% quaternary ammonium groups in the anion exchange groups, and 10-90% of the anion exchange groups are crosslinked with C3-10 aliph. hydrocarbon chains. Thus, 55% divinylbenzene 11, 4-vinylpyridine 30, styrene 59, tri-Et citrate 15, AIBN 0.2 part were mixed, used to impregnated an electron beam-irradiated polypropylene plain-weave fabric sandwiched between 2 polyester sheets, heated 20 h at 40°, 10 h at 60°, and 10 h at 95°, immersed 2 days at 65° in MEK contg. 1% BrCH₂CH₂CH₂CH₂Br to 59% crosslinking, and treated 3 days at 30° in MEK contg. 15% MeI to 99-100% quaternization to give a membrane having elec. resistance 2.0 .OMEGA.-cm² and NaCl concn. in the cathode chamber after 3 h of electrodialysis of 0.5N NaCl 4.2 N for the newly prep'd. membrane and 2.0 and 4.2 resp., after membran immersion for 48 h in 0.5 N NaCl at 90°, compared with 2.0 and 4.1 and 1.8 and 3.5, resp., for a membrane crosslinked 71% with BrCH₂CH₂Br.

International Patent Classification

C08J005-22; B01J047-12

Document Type

Patent

Language

Japanese

Accession Number

1984:8042 CAPLUS

Reference Number

100:8042

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
⑰ 公開特許公報 (A) 昭58-93729

⑯ Int. Cl.³
C 08 J 5/22
B 01 J 47/12

識別記号 104
府内整理番号 7415-4F
7918-4G

⑯ 公開 昭和58年(1983)6月3日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④陰イオン交換膜

①特 願 昭56-192638
②出 願 昭56(1981)11月30日
③發明者 釜谷昌水
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内

⑦發明者 宮内浩次
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内
⑧出願人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号
⑨代理人 弁理士 星野透

明細書

1. 発明の名称

陰イオン交換膜

2. 特許請求の範囲

- (1) 均質型陰イオン交換膜の陰イオン交換基のうち10~90%が結合間炭素数が3~10の鎖長の脂肪族炭化水素類によつて架橋されていることを特徴とする陰イオン交換膜。
- (2) 脂肪イオン交換基の95%以上が4級アンモニウム基である特許請求の範囲第1項記載の陰イオン交換膜。
- (3) 結合間炭素数が4~10である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の陰イオン交換膜。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、新規な陰イオン交換膜に関する。更に詳しくは電気抵抗が低く、電気透過度が高く、耐久性に秀れた均質型陰イオン交換膜に関する。

陰イオン交換膜は陽イオン交換膜と組み合せて電気透析による電解質溶液の脱塩、濃縮に用いられるが、この際、薄膜状にしたイオン交換樹脂の

みか又はこれにバッキング布がうめこまれた均質型イオン交換膜が輸率、耐久性等が良いため用いられてきた。更にこの際、イオン交換膜として透過度が高いこと及び電気抵抗が低いことが、原単位の向上等の為望まれてきた。しかしながら、この透過度の向上及び電気抵抗の減少は、一般に膜上相反する要求であり、これらを同時に満足させることは不可能であつた。本発明者らは、陰イオン交換膜について透過度を向上させること及び電気抵抗を低くすることについて種々検討し本発明をなすに至つた。

即ち、本発明は、均質型イオン交換膜の陰イオン交換基のうち10~90%が炭素数3~10の鎖長の脂肪族炭化水素類によつて架橋されていることを特徴とする陰イオン交換膜に関するものである。更に該陰イオン交換膜の交換基のうち95%以上が4級アンモニウム基であることが好ましい。以上の如き特徴を持つ陰イオン交換膜を作ることにより、電気抵抗が2.0以下と低く、陽イオン交換膜と組み合せて電気透析を行つた場合4.0N以上の

高濃度が得られ、更には耐久性のある高性能の陰イオン交換膜を得ることが可能となつた。

従来、陰イオン交換膜は、3級アミノ基を有するイオン交換膜母体を4級化する方法か又は、ヘロメチル基を有するイオン交換膜母体をアミノ化する方法により得られている。この場合たとえば3級アミノ基を4級化する時には、4級化剤として、反応性の向上、膜の電気抵抗の低減の為一般に塩化メチルの如き低分子のモノハロゲン化アルキルが用いられている。更にジハロゲン化物を用いて試みる場合においても、同じく電気抵抗を低減する為ジブロムエタン等低分子のものを用いて検討されてきた。この様な低分子のジハロゲン化アルキルで架橋4級化を行つた場合、モノハロゲン化アルキルで4級化を行つた場合に比べ、高浸透速度を短期的には得ることはできるが、膜後処理の加熱時の耐熱性や透析時の耐久性が無いため、実用可能な高性能陰イオン交換膜とすることはできなかつた。

本発明者らは4級化剤を用いる場合2個のヘロ

ゲン間の炭素長さを3以上にすると2以下の場合と異なり、架橋4級化後の膜の安定性、耐久性が画期的に増すことをみいだした。更に3級アミノ基のうち10~90%好ましくは20~85%を炭素数3~10のジハロゲン化アルキルで架橋4級化した後、残余の3級アミノ基にハロゲン化メチルの如き低分子のモノハロゲン化アルキルを反応させ、膜中のアミノ基の95%以上を4級アンモニウム型とすると、更に低電気抵抗、高浸透速度のより好ましい陰イオン交換膜が得られることを見いだした。このような好ましい結果は3級アミノ基を有する陰イオン交換膜母体のみならず、ヘロメチル基を有する交換膜母体を、炭素数3~10の鎖長の両端に3級アミンが付いているジアミンでそのヘロメチル基の10~90%を架橋4級化した後、更にトリメチルアミンの如き低分子3級アミンで残りのヘロメチル基をアミノ化することで得られる陰イオン交換膜でも得られるととも確認された。

本発明において結合間炭素鎖は、一般に直鎖のものが好ましく、分岐している場合においてはそ

の結合主鎖がn=3以上の炭素鎖を有していることが好ましい。又この炭素鎖長さを余り長くすると、架橋度合が低くても膜抵抗が高くなるため、浸透速度と膜抵抗のバランス、耐久性などの点で充分な性能が得られない。このため結合間炭素鎖は、3~10、好ましくは4~10、更に好ましくは4~6のものが用いられる。

本発明における交換膜母体は一般に知られている均質型イオン交換膜母体の製法により製造される。すなわち、たとえば、3級アミノ基やヘロメチル基の様な官能基を有するイオン交換膜母体は、これらの官能基を有するモノマー類及び必聚により他のモノマー類に、更に必聚によりポリマー類、ポーラス化剤を添加した後これらをそのまま、或いはパッキング布に巻きし、次いで重合若しくは縮合せしめるか又いはモノマー類の重合若しくは重縮合により同様の方法で得られる高分子体に後から上記の官能基を導入するという方法により作られる。

この様にして得られた交換膜母体に、前述の如

く、その官能基によりジハロゲン化アルキル又はジアミンで架橋4級化を行つた後、更にそれぞれ、低分子モノハロゲン化アルキル又は低分子3級アミンを反応させて陰イオン交換基の95%以上を4級アンモニウム基とすることで本発明の陰イオン交換膜を得ることができる。この様にして製造された本発明の陰イオン交換膜は、低抵抗で浸透速度が高く更に耐久性が良いという秀れた性質を有する。

以下に本発明を更に具体的に示すために、実施例を挙げるが、本発明はこれらにより何等限定されものではなく、発明の主旨に応じて種々の変更が可能である。

実施例において、膜の電気抵抗は0.5 N NaCl中で25°C 1000サイクル交流で測定されたものである。

又膜の浸透速度は陽イオン交換膜と組み合せて電気透析を行い測定した。すなわち、電気透析槽として陽極、陰イオン交換膜、陽イオン交換膜、測定せんとする陰イオン交換膜、陽イオン交換膜

の順に並列に配列し構成した。そしてかかる電気透析槽の陽極室及び陽極室、陰極室に0.5N NaCl溶液を供給した。なお陰極液のみには更に塩酸を添加した。当初陽極室に0.5N NaCl濃度を満した後、25°C 4A/4cm²の条件で電気透析を行つた。3時間透電を行い動的平衡に達した後、陽極室から溢出する濃縮液濃度を測定しこれを浸透濃度とした。又単位時間当たりの溢出量及び濃度から電流効率を求めた。なお、この電気透析槽で用いた陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜は旭化成工業KK製アシブレックスR-162、A-162である。

アルキル基による架橋率及び β 級化率は次の様にして求めた。まずジハロゲン化アルキルで反応した膜の一部をサンプリングし重量増から、ジハロゲン化アルキルの反応モル数(m_1)を求める。ついで、0.5N 硝酸ソーダで洗浄しイオン交換し、洗浄液を集め、含まれるハロゲンイオンのモル数(m_2)を定量した。更に全反応終了後、得られた膜を1N 塩酸に平衡した後、メタノールで洗浄し膜中に含まれる塩酸を除去した後、0.5N 硝酸ソ

ーダで洗浄、イオン交換し、洗浄液中のハロゲンイオンのモル数(m_3)を定量した。又反応終了後得られた膜を0.5N 平衡後水洗した後、同様に0.5N 硝酸ソーダで洗浄、イオン交換し、洗浄液中のハロゲンイオンのモル数(m_4)を定量した。

以上の値から架橋率は次の様にして求めた。

$$\text{架橋率}(\%) = \frac{2(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100$$

$$\beta\text{-級化率}(\%) = \frac{m_4}{m_3} \times 100$$

なお膜の耐久性評価の為、耐久性テストとして、試験する陰イオン交換膜を0.5N NaCl溶液中に90°C 48時間浸漬を行つた。

尚実施例中部は重量部を意味する。

実施例1～5、比較例1～5

ジビニルベンゼン(純度55%)11部、4-ビニルビリジン30部、ステレン59部、クエン酸トリエチル15部、アゾビスイソブチルニトリル0.2部からなるモノマー混合液中に、あらかじめ電子線照射したポリプロピレン製の平織布を浸した後、空

気が入らない様に2枚のポリエチルシート間にさみ、40°Cで20時間、60°Cで10時間、更に95°Cで10時間加熱して重合を完結し、膜状のイオン交換膜母体を得た。このイオン交換膜母体をそれぞれ表1に示す各種ジプロムアルカン(又はアルキルプロマイド)のメチルエチルケトン溶液に2日間浸漬し架橋反応を行わせた後、15%ヨウ化メチル・メチルエチルケトン溶液に30°C 3日間浸漬し残余のビリジニウム基の β 級化を行つた。得られた膜の β 級化率はいずれも、99%～100%であった。

この膜を塩水に平衡した後前述の方法で測定した物性及び耐久性テスト後の性能を表1に示す。

(以下余白)

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ジプロムアルカンの種類 (又はアルキルプロマイド)	BrO ₂ H ₂ Br	BrC ₆ H ₁₂ Br	BrC ₆ H ₁₀ Br	BrO ₂ H ₁₀ Br	BrO ₂ H ₄ Br	BrO ₂ H ₄ Br	BrO ₂ H ₂ Br	BrC ₆ H ₁₀ Br	C ₆ H ₁₂ Br	O ₁₀ H ₁₂ Br
濃度(MEK中)	1%	1.1%	1.3%	1.4%	0.9%	0.8%	1.6%	1.8%	2%	2%
温度	65°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応時間	2日	-	-	-	-	-	-	-	-	-
架橋率(%)	39	54	43	39	63	71	24	16	是種アルキル プロマイド反 応率 35	同左 22
製 膜 性 能	電気抵抗 (Ω·cm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1	2.1	2.2
	浸透濃度 (N)	4.2	4.2	4.1	4.1	4.1	4.1	3.9	3.7	3.4
耐 久 性 テ ス ト 性 能	電気抵抗 (Ω·cm)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.8	2.1	2.0	2.2
	浸透濃度 (N)	4.2	4.2	4.1	4.1	4.0	3.5	3.9	3.6	3.3

実施例6

ジビニルベンゼン(純度55%)4部、4-ビニルビリジン30部、ステレン66部、フタル酸ジブチル20部、ベンゾイルバーオキサイド0.2部からなるモノマー混合液中に、ナイロン66製の平織布を浸した後、2枚の硬質アルミ箔の間にさみ電子線照射後40°Cで20時間、60°Cで10時間、更に95°Cで10時間加熱して重合を完結した。得られた薄膜状のイオン交換膜母体を10%ジプロムブタン・アセトン溶液中に40°C36時間浸漬した。得られた膜は、次のような膜であり、4級化率は既に88%であり、浸透濃度及び耐久性は良かったが、膜抵抗は、2.3 Ω·cmと稍々大きかつた。

架橋率(%)	74%
4級化率	88%
膜抵抗(Ω·cm)	2.3
浸透濃度(N)	4.0
耐久性テスト後の膜抵抗(Ω·cm)	2.3
・ 浸透濃度(N)	4.0

この同じ膜の一部を、15%ヨウ化メチル・アセト

ン溶液に40°C2時間浸漬し、更に4級化率99%まで4級化を行つたところ、他の数値は同じであつたが膜抵抗が1.7 Ω·cmに低下した。

実施例7、8、比較例6

ジビニルベンゼン(純度55%)23部、4-ビニルビリジン28部、ステレン49部、クロロブレンゴム3部、フタル酸ジオクチル10部、ベンゾイルバーオキサイド0.3部よりなるモノマー混合液に、あらかじめ電子線照射を行つたポリプロピレン製のからみ織布を浸した後、空気を含まない様に2枚のポリエステルシート間にさみ、40°Cで20時間、60°Cで10時間、更に95°Cで10時間加熱して重合を行い、膜状のイオン交換膜母体を得た。このイオン交換膜母体をそれぞれ表-2に示す如く各種ジプロムアルカン・トルエン溶液中に浸漬し、架橋反応を行わせた後、40°Cで15%ヨウ化メチル・アセトニン溶液中に15時間浸漬し残余のビリジニウム基の4級化を行つた。得られた膜の4級化率はいずれも98%であつた。

この膜を塩水に平衡した後、測定した物性及び

耐久性テスト後の性能を表-2に示す。

表-2

	実施例7	実施例8	比較例6
ジプロムアルカン種	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{Br}$	$\text{BrC}_6\text{H}_3\text{Br}$	$\text{BrC}_6\text{H}_5\text{Br}$
濃度(トルエン中)	10 %	10 %	10 %
温度	40 ℃	40 ℃	40 ℃
反応時間	13 時間	15 時間	10 時間
架橋率	24 %	21 %	30 %
製膜性 後	電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.9	2.0
	浸透速度 (N)	4.0	4.1
耐 久 性 後 の 性 能	電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.9	2.0
	浸透速度 (N)	4.0	4.1

実施例7、比較例7

ジビニルベンゼン(純度95%)17部、クロルメタルステレン60部、ステレン23部、アクリロニトリルゴム3部、ジオクチルフタレート3部、ベン

ソイルバーオキサイド3部よりなるモノマー混合液に、あらかじめ電子線照射を行つたポリアプロレン製の平織布を浸した後、空気を含まない様に2枚のポリビニルアルコールシート間にさみ、85℃で3時間、95℃で10時間の加熱をして重合を行い、膜状のイオン交換膜母体を得た。このイオン交換膜母体を、表-3に示すとくジアミン又はモノアミンの溶液に浸漬し反応させた後、トルメチルアミン・メタノール溶液に40℃で12時間反応を行つた。この膜の4級アンモニウム基の割合は100 %であつた。この膜を塩水に平衡した後、測定した物性及び耐久性テスト後の性能を表-3に示す。

(以下余白)

表-3

	実施例7	比較例7
長鎖アミン種	$(\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n$	$(\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{H}_2)_n$
濃度(メタノール中)	2 %	4 %
温度	40 ℃	40 ℃
反応時間	1 日	1 日
架橋率	26 %	-
製膜性 後	電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.0
	浸透速度 (N)	4.0
耐 久 性 後 の 性 能	電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.0
	浸透速度 (N)	4.0